

明 細 書

電子回路用積層体

技術分野

本発明は、金属－絶縁層－金属、および／または、金属－絶縁層という層構成からなる積層体、および複数種絶縁層よりなる絶縁層のみのフィルムに関し、絶縁性を有するその性質から主に、電子部品、特に絶縁層上に回路を形成するために用いる基板に関する。

背景技術

近年、半導体技術の飛躍的な発展により半導体パッケージの小型化、多ピン化、ファインピッチ化、電子部品の極小化などが急速に進み、いわゆる高密度実装の時代に突入した。それに伴い、プリント配線基板も片側配線から両面配線へ、さらに多層化、薄型化が進められている（岩田、原園、電子材料、35（10）. 53.（1996）.）。

また、そのような配線・回路を形成する際のパターン形成方法は、金属－絶縁層－金属という層構成の基板上の金属を塩化第二鉄のような酸性溶液でエッチングし配線を形成した後、プラズマエッチング、ウェットエッチング、レーザーエッチング等で絶縁層を所望の形に除去し、めっきや導電ペースト等で配線間をつなぐ方法、または、感光性ポリイミド（特開平4－168441号公報）などを用いて絶縁層を所望の形に設けた後に、その空隙にめっきで配線を形成する方法（エレクトロニクス実装学会第7回研究討論会予稿集）などが行われている。

近年の電気製品のダウンサイジングの流れにより、金属導体層－高分子絶縁層それぞれの薄膜化が進んでおり、それぞれ100 μ m以下の膜厚で用いられることが多い。このように薄膜で配線を作製した際、金属導体層－高分子絶縁層の熱膨張係数の差により、配線に反りを生じてしまう。また、金属導体層－高分子絶縁層－金属導体層であっても、回路形成パターン等が形成されていると、上下の金属導体層の面積が異なってくるために、配線に反りを生じてしまう。

このような基板の反りは、絶縁層および導体層の熱的性質がわかれば、次式に

より、算出することができる（宮明、三木、日東技報、35（3）．1．（1997））。

$$\sigma = \frac{3 l E_1 E_2}{2 h (E_1^2 + 1.4 E_1 E_2^2)} \Delta \alpha \Delta T$$

E₁：金属の弾性率

E₂：絶縁層の弾性率

Δα：金属－絶縁層間の熱膨張係数の差

ΔT：温度差

h：膜厚 l：配線長

この式により、配線の反りを低減させる方法として、

- 1．絶縁層の弾性率の低減
 - 2．絶縁層と金属配線層の熱膨張差の低減
- の2種が考えられる。

配線を形成する方法において、金属－絶縁層－金属、または、金属－絶縁層という構成からなる積層体の金属をエッチングして配線を形成する方法に用いられる基板には、基板の反りを低減するため、金属と絶縁層との熱膨張率を同じにする必要性から、絶縁層として低膨張性のポリイミドが用いられている（USP 4,543,295、特開昭55－18426号公報、特開昭52－25267号公報）。しかし、低膨張性のポリイミドは一般に熱可塑性ではないため、金属との接着性に乏しく、実用に耐えうるような密着力を得るのは困難である。そこで、金属との密着性の良好な熱可塑性のポリイミド系樹脂やエポキシ樹脂を金属と低膨張性ポリイミドの間の接着層として用いている。

現在、パーソナルコンピュータの生産量の急激な伸びに伴い、それに組み込まれているハードディスクもまた生産量が増大している。ハードディスクにおける、磁気を読み取るヘッドを支持しているサスペンションといわれる部品も、ステンレスの板ばねに、銅配線を接続するものから、小型化への対応のためステン

レスの板ばねに直接銅配線が形成されているワイヤレスサスペンションといわれものへと主製品が移り変わりつつある。

このようなワイヤレスサスペンションは3層材を用いて作製されているものが主流であり、その原材料の層構成は、絶縁層の片側が銅の合金箔、もう一方がステンレス箔である。高速で回転するディスク上をスキャンすることから細かい振動が加わる部材であるため、配線の密着強度は非常に重要であり、厳しいスペックが求められている。配線の密着強度は、3層材の接着層の部分に大きく依存し、接着層の能力がそのまま製品となったときの密着強度を決定している。

金属－絶縁層－金属、或いは金属－絶縁層のような積層体の絶縁層に用いられる樹脂には、特に長期間信頼性の要求される電子部材分野では、薄い膜厚でも良好な絶縁性を示すポリイミドやそれに類する樹脂が用いられている。しかしながら、ポリイミド系樹脂に接着性を持たせるためには、熱可塑性を与えるのが一般的ではあるが、具体的にポリイミド系樹脂の接着力と接着剤の物性の関係を検討した例は少ない。例えば、ポリイミド系樹脂の接着力を調査する手段としては、実際に圧着し剥離試験をするという、非常に手間のかかる作業を行なわなければならないのが現状である。

発明の開示

そこで本発明は、金属－絶縁層－金属、または、金属－絶縁層という層構成からなる積層体において、絶縁層と金属との間に大きな接着力が生ずる条件を見出し、該条件を満足する積層体、絶縁フィルム、該積層体を用いた電子回路を提供することを目的とする。

上記した問題点を解決するために、本発明者は、ポリイミド系樹脂の物性と接着力を鋭意検討した結果、樹脂の組成よりもその圧着温度での粘弾性挙動が接着力に非常に大きく影響していることを見出し、本発明を完成するに至った。

被着体の表面の凹凸に樹脂が食い込むことによって起こるアンカー効果を最大限に利用することは、接着力を高めるために寄与するものと考えられる。そのため、熱可塑性樹脂が流動性を持ち始めるT_g以上で圧着を行なうことが好ましい。ただし、その樹脂の構造の違いによってT_g以上の温度での貯蔵弾性率に違いがあるため、T_g（ガラス転移点）以上で圧着しても、得られる接着力には、違い

が生じる。本発明者は、樹脂の流動性を示す指標である貯蔵弾性率に注目し、種々、組成の異なる熱可塑性樹脂の貯蔵弾性率当接知力の関係について検討した結果、 T_g 以上の温度における貯蔵弾性率が低いものほど接着性が良好であるという相関関係を見出した。貯蔵弾性率が、特に、 10^6 Pa 以下の値を示すような樹脂が、樹脂組成に関わらず被着体との接着性が良好である知見を得た。

このような結果より、 T_g 以上の温度での貯蔵弾性率が 10^6 Pa 以下である熱可塑性樹脂を用いることで、接着強度の良好な積層体を得ることができる。より好ましくは、貯蔵弾性率が $10^6 \text{ Pa} \sim 10^2 \text{ Pa}$ の範囲で接着強度の良好な積層体を得ることができる。 T_g 以上の貯蔵弾性率が 10^6 Pa 以上であると、積層体作製の圧着の際に、流動性が少なく被着体の表面の凹凸に樹脂が食い込みずらくアンカー効果を発揮しづらいので好ましくない。また、 T_g 以上の貯蔵弾性率が 10^2 Pa 以下であると接着機能は発揮するが接着層の流動性が大きくなりすぎ積層体作製の圧着工程で接着層が接着面からはみ出してしまう問題点がある。

そこで、本発明の積層体は、第1金属層—絶縁層—第2金属層、または、金属層—絶縁層からなる層構成の積層体であり、該絶縁層が2種以上の層から形成され、該絶縁層のうち、各金属層との接着界面側の絶縁層は熱可塑性樹脂層であり、該熱可塑性樹脂層の T_g 以上の温度における貯蔵弾性率の極小値が 10^6 Pa 以下であることを特徴とする。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の積層体の層構成の一例を示す図である。

図2A～図2Dはそれぞれ、本発明の積層体の製造プロセスを示す工程図の一例である。

図3A～図3Dはそれぞれ、本発明の積層体の製造プロセスを示す工程図の他の例である。

図4は、表1の結果から、貯蔵弾性率と接着強度 (g/cm) との関係を横軸に貯蔵弾性率 (Pa)、縦軸に接着強度をとったグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明について具体的に説明する。

接着剤と金属との接着力は、大きく2つの要因で決まる。一つは、接着剤の分子構造による金属表面に対する親和力や、金属との結合生成によるものであり、もう一つは、金属表面の凹凸に接着剤が食い込んで起こるアンカー効果によるものである。

前記金属表面に対する親和力には、金属表面との化学結合や配位結合、分子間相互作用（原子間相互作用）など一般に考えられる親和力、結合を含む。

本発明者は、圧着により接合された金属と接着剤の界面の接着力は、分子構造と金属の結合や親和力よりもアンカー効果の影響が強いこと、および接着層の流動性に関する物性と接着力の関係を、鋭意検討した結果見出した。

一般に、接着剤となる樹脂の流動性が大きな樹脂の方がアンカー効果が起きやすいということは言われているが、実際に、接着剤層の流動性を詳細に検討した例はなく、本発明の原理は接着力の良好な積層体を作製する上で非常に有効である。

被着体となる金属、フィルムは、特に限定されないが、表面が疎化处理されていたりして、在る一定の凹凸を持ったものの方がアンカー効果による接着強度が出やすい。しかし、接着剤層の厚みが被着体の凹凸の高さ以下である時は被着体と接着剤層の間に空間ができ接着力が落ちる。

熱可塑性樹脂

本発明で、金属層との接着界面側の絶縁層は熱可塑性樹脂が用いられる。金属と絶縁層との熱膨張率を同じにする必要性から、絶縁層として低膨張性であり、耐熱性の良好なポリイミドやそれに類似の性質の樹脂が好ましく使用される。本発明で熱可塑性樹脂とは、明確なガラス転移点を持つものを言う。しかしながら、耐熱性や絶縁性を有する樹脂であればイミド結合の有無によらず、樹脂は特に限定されない。本発明で好ましく使用できる熱可塑性樹脂には、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、マレイミド変性樹脂等のイミド結合を分子中に有する樹脂や、芳香族ポリエステル、芳香族ポリアミド等のガラス転移点の比較的高い樹脂などが挙げられるが、特に限定されない。

熱可塑性樹脂の T_g 以上の温度での貯蔵弾性率が低いものほど接着強度が高い相関関係の傾向にある。また、一般に貯蔵弾性率を下げるように樹脂を調製する

とその熱可塑性樹脂の T_g が低い傾向になる。

本発明における貯蔵弾性率とは、圧着等で絶縁層と被着体を接着させるときに接着剤としての熱可塑性樹脂が示す状態での貯蔵弾性率を示し、最終形態の3層材になったときには熱履歴により分子構造等が接着工程時と比べて変化しているものもあるので、この変化した状態での貯蔵弾性率を意味しない。

本発明の熱可塑性樹脂の重量平均分子量は、その分子構造にもよるが一般に6000以上50000以下が好ましい。特に好ましくは8000以上80000以下である。分子量が50000以上であると、均一な塗膜を得難く、また、 T_g 以上の温度での貯蔵弾性率が大きくなるとともに流動性が小さくなり、アンカー効果を起こしにくくなる。一般に同一組成の樹脂は分子量が小さくなると T_g (ガラス転移点) が下がり、 T_g 以上の温度での貯蔵弾性率が下がる。分子量が6000以下では成膜性が悪く均一な熱可塑性樹脂層の塗膜を得られにくい。

また、接着材としての熱可塑性樹脂は溶液の状態ですべて塗布してもよいし、別な方法、例えば、フィルム形態で用いてもよい。さらに、前駆体やその誘導体の状態で適用し、成形後に処理を行うことで所望の化学構造に変換してもよい。

積層体

図1に本発明の積層体の層構成の一例を示す。1は絶縁層であり、該絶縁層1の両面に熱可塑性樹脂層2が積層されており、一方の熱可塑性樹脂層2にはさらに金属層として銅箔3または合金箔、他方の熱可塑性樹脂層2にはさらに金属層としてSUS箔(ステンレス箔)4が積層されている。

絶縁層を構成する少なくとも1層を、ポリイミド樹脂またはポリイミドフィルムとしてもよい。或いは、絶縁層を構成する全ての層をポリイミド樹脂またはポリイミドフィルムとしてもよい。

各金属層は、好ましくは合金銅、銅およびステンレスから選ぶことができ、第1金属層と第2金属層は同一または異なる材料でもよい。

絶縁フィルム

本発明の積層体を製造するための中間材料として、絶縁層としての樹脂フィルムまたは樹脂層の両面または片面に、 T_g 以上の温度での貯蔵弾性率の極小値が

積層体の製造方法

1) フィルム塗布法

2) 金属塗布法

前記各方法における熱圧着は、熱可塑性樹脂の貯蔵弾性率の極小値を示す温度で圧着を行うことが、熱可塑性樹脂の流動性が最も良好となり、被着体の表面の凹凸に熱可塑性樹脂が食い込むことによって起こるアンカー効果を最大限に発揮

させることができ、金属層およびコア絶縁層との接着力が高まるので好ましい。

電子回路

電子回路の形成は、一般的には以下の方法で行うことができる。

まず、回路を形成したい側の金属表面に感光性樹脂層を塗布またはラミネートによって形成する。そこに、所望のパターンの像が描かれたマスクを密着させ感光性樹脂が感度を持つ波長の電磁波を照射する。所定の現像液でポジ型感光性樹脂であれば感光部を、ネガ型感光性樹脂であれば未露光部を溶出させ、所望の回路の像を金属上に形成する。その状態のものを塩化第二鉄水溶液のような金属を溶解させる溶液に浸漬または、溶液を基板に噴霧することで露出している金属を溶出させた後に、所定の剥離液で感光性樹脂を剥離し回路とする。

また、絶縁層のエッチングが必要な場合は、そのようにして形成した回路上に同様にして所望のパターンを形成した後に、ドライまたはウェットプロセスで絶縁層をパターニングすることもできる。

実 施 例

動的粘弾性試験

動的粘弾性試験に用いた樹脂には、前駆体タイプのポリイミドとして三井化学株式会社製ポリアミック酸ワニス：PAA-A（商品名）；ポリアミドイミドとして東洋紡株式会社製ポリアミドイミドワニス：N8020（商品名）；溶剤可溶性の閉環タイプのポリイミドとして新日本理化株式会社製ポリイミドワニス：SN-20（商品名）、PN-20（商品名）およびEN-20（商品名）を用いた。接着性試験に用いた基材としての金属箔には、圧延銅箔である福田金属箔粉株式会社製RCF-T5B（商品名） $18\mu\text{m}$ （膜厚）、ステンレス箔である新日本製鉄社製SUS304H-TA箔（商品名） $20\mu\text{m}$ （膜厚）を用いた。さらに、ポリイミドフィルムとして鐘淵化学社製APIKAL NPIフィルム（商品名） $75\mu\text{m}$ （膜厚）を樹脂との密着性の検討のために用いた。

前記各樹脂を $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ 膜厚 $12\mu\text{m}$ の各基材上にコーティングし、PAA-A（商品名）以外は 180°C 30分オープンにて乾燥した。PAA-A（商品名）は、アミック酸ワニスであるので 120°C 15分の乾燥工程で溶媒を除去後、所定の操作をして熱イミド化してポリイミドとした。約 $20\mu\text{m}$ 膜厚の

塗膜とした後、液温 50℃、45 ボーメ塩化第二鉄中において基材のエッチングを行ない、各々のコーティング基材を得た。それを長さ約 1.5 cm、幅 5 mm に切り出し Rheometric Scientific 社製粘弾性測定装置 RSA-II (商品名) で、サンプル長: 8 mm、サンプル幅: 5 mm、昇温速度: 5℃/min、Frequency: 3.0 Hz で、室温から 400 度まで昇温し、各温度における貯蔵弾性率の測定を行なった。

接着性評価

接着層と基材の間で剥離が起きないように、基材の表面に意図的に凹凸を設け、必ず、被着体と接着層との界面剥離、または、接着層の凝集破壊が起こるようにした。厚さ 100 μm の SUS 304 板の表面を、マコー株式会社製ウェットブラスト装置を用いて、砥材として #1000 のアルミナを用いて、0.7 kg/cm² の圧力で 10 mm/sec のスキャン速度で表面を粗化した後、超音波洗浄を 30 分純水で行ない表面に付着した砥材を落とした。片面のみ粗化すると SUS 304 板が反るため、両面粗化を行なった。その後、表面に 2~3 μm の塗膜をスピコートで作製し前述の条件で乾燥、またはイミド化し SUS 304 板上に接着層を設けた。それぞれ接着したい金属、フィルムと積層し、各サンプルの貯蔵弾性率をもっとも小さくなる温度で面圧 1 MPa で 10 分間真空圧着を行なってサンプルを作製した。ここで、粘弾性測定から得られた Tan δ のピークを T_g とした。

そのサンプルを押し切りカッターで 1 cm 幅に切り、インストロン社製材料試験機 type 5565 で 500 mm/min の引っ張り速度で 90℃剥離試験を行なった。接着性と、T_g、貯蔵弾性率の最も低い点の結果を下記表 1 に示す。

表 1

		T g	Tg以上の温度 で貯蔵弾性率 の極小値	基 材		
				RCF-TSB	SUS304 H-TA	APIKAL NPI
熱 可 塑 性 樹 脂	PAA-A	205°C	$1.2 \times 10^4 \text{Pa}$	1250g/cm	1300g/cm	920g/cm
	N8020	315°C	$1.0 \times 10^4 \text{Pa}$	190g/cm	10g/cm	270g/cm
	SN-20	305°C	$1.0 \times 10^4 \text{Pa}$	250g/cm	70g/cm	200g/cm
	PN-20	285°C	$1.5 \times 10^4 \text{Pa}$	300g/cm	200g/cm	360g/cm
	EN-20	160°C	$1.0 \times 10^4 \text{Pa}$	1250g/cm	820g/cm	1600g/cm

表 1 の結果から、貯蔵弾性率と接着強度との関係を、横軸に貯蔵弾性率 (Pa)、縦軸に接着強度をとったグラフとして図 4 に示す。図 4 において、◆印は福田金属箔粉株式会社製 RCF-T5B 箔 (商品名)、■印は新日本製鉄社製 SUS304H-TA 箔 (商品名)、▲印は鐘淵化学社製 APIKAL NPI フィルム (商品名) を示す。図 4 のグラフによれば、Tg 以上の温度での貯蔵弾性率が小さいものが各基材との密着力が良好であることが分かる。

積層体の製造

ポリイミドコアフィルムとして、膜厚 $12.5 \mu\text{m}$ のアピカル NPI フィルム (商品名、鐘淵化学社製) を厚さ $100 \mu\text{m}$ の SUS304 板に貼り付けた。その基板に貼り付けたポリイミドフィルムの片面スピンコーティングによって最終膜厚が約 $2 \mu\text{m}$ になるように新日本理化株式会社製熱可塑性ポリイミドワニス EN-20 を塗布し、 180°C 30 分の条件で大気中で溶媒を除去した。その後、基板からフィルムを剥がし、裏返してまた基板に貼り付け、同様の方法で接着層を設けた。このようにして作製した接着層が両面に形成されたフィルムを、 $20 \mu\text{m}$ 厚の SUS304HTA と、福田金属箔粉株式会社製圧延銅箔 RCF-T5B (厚み $18 \mu\text{m}$) の間に挟み込み、 300°C 、 1MPa 、10 分の条件で真空圧着を行った。

種々のサンプルについて同様の手法で積層体を形成し、回路を以下の手法で形成した。積層体に圧着する温度は、動的粘弾性試験で貯蔵弾性率が最も低かった温度とし、圧力、時間は、1 MPa、10分で統一した。また、三井化学製のポリアミク酸ワニス：PAA-A（商品名）については、前駆体ワニスであるため、フィルムの両面にタックフリーの前駆体層を形成後、所定の方法で両面同時に熱イミド化を行い接着層付きフィルムを得、積層化した。

回路の形成は、3層材の銅側に旭化成株式会社製ネガ型ドライフィルム：サンフォートAQ5038をラミネートしたものを、所定のマスクを用いて密着露光機で露光後、1%炭酸ナトリウム水溶液で現像後、45ボーマ塩化第二鉄水溶液に浸漬し露出している銅を除去後、50℃の3%水酸化ナトリウム水溶液に1分間浸漬し、ドライフィルムを除去した。

作製した3層材から得られた回路は、所望の形状に回路が形成されていた。

本発明によれば、熱可塑性樹脂層の T_g 以上の温度における貯蔵弾性率の極小値が 10^6 Pa以下の熱可塑性樹脂を金属層と絶縁層の界面に接着剤層として配置することにより、金属層と絶縁層の接着力の良好な積層体を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 第1金属層－絶縁層－第2金属層、または、金属層－絶縁層からなる層構成を有する金属層と絶縁層の組み合わせからなる積層体であって、

前記絶縁層が2種以上の層から形成され、

該絶縁層のうち、金属層との接着界面側の絶縁層が熱可塑性樹脂層であり、該熱可塑性樹脂層のT_g以上の温度における貯蔵弾性率の極小値が 10^6 Pa以下である、積層体。

2. 前記絶縁層を構成する少なくとも1層が、ポリイミド樹脂またはポリイミドフィルムである、請求項1に記載の積層体。

3. 前記絶縁層を構成する全ての層がポリイミド樹脂またはポリイミドフィルムである、請求項1に記載の積層体。

4. 前記各金属層は、合金銅、銅およびステンレスから選ばれたものであり、第1金属層と第2金属層は同一または異なる材料である、請求項1に記載の積層体。

5. 請求項1～4のいずれか1項に記載の積層体を用いて作製した電子回路。

6. 絶縁層としての樹脂フィルムまたは樹脂層の両面または片面に、T_g以上の温度での貯蔵弾性率の極小値が 10^6 Pa以下を有する熱可塑性樹脂層が設けられている、絶縁フィルム。

7. 前記絶縁層のうち少なくとも1層がポリイミドフィルムまたはポリイミド樹脂層である、請求項6に記載の絶縁フィルム。

8. 前記絶縁層の全てがポリイミドフィルムまたはポリイミド樹脂である、請求項6に記載の絶縁フィルム。

9. 請求項6に記載の絶縁フィルムを用いて作製された金属と絶縁フィルムとの積層体。

10. 請求項9に記載の積層体を用いて作製された電子回路。

11. コア絶縁層と、該コア絶縁層の両面もしくはz片面に配置された接着作用を有しかつT_g以上の温度における貯蔵弾性率の極小値が 10^6 Pa以下の熱可塑性樹脂層と、該熱可塑性樹脂層の表面に配置される金属層とを、T_g以上

の温度条件下で熱圧着することからなる、積層体の製造方法。

12. 前記熱圧着は熱可塑性樹脂の貯蔵弾性率の極小値を示す温度条件下で圧着を行う、請求項11に記載の積層体の製造方法。

要 約 書

本発明は、金属－絶縁層－金属、金属－絶縁層という層構成からなる積層体において、絶縁層と金属との間に大きな接着力が生ずる条件を見出し、該条件を満足する積層体、絶縁フィルム、該積層体を用いた電子回路を提供することに向けられたものであり、第1金属層－絶縁層－第2金属層、または、金属層－絶縁層からなる層構成の積層体であり、該絶縁層1が2種以上の層から形成され、該絶縁層1のうち、各金属層（銅箔3、SUS箔4）との接着界面側の絶縁層1は熱可塑性樹脂層2であり、該熱可塑性樹脂層2のT_g以上の温度における貯蔵弾性率の極小値が 10^6 Pa以下であることを特徴とするものである。